

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 195 25 666 A 1

(51) Int. Cl. 6:

G 03 C 7/38

// C07D 231/38

DE 195 25 666 A 1

(21) Aktenzeichen: 195 25 666.2
(22) Anmeldetag: 14. 7. 95
(43) Offenlegungstag: 2. 10. 96

(30) Innere Priorität: (32) (33) (31)

31.03.95 DE 195118839

(71) Anmelder:

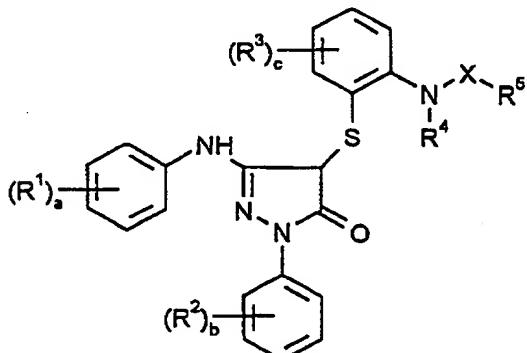
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Hübsch, Thomas, Dr., 51375 Leverkusen, DE;
Wiesen, Heinz, 53881 Euskirchen, DE

(54) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem neuen Magentakuppler vom Typ
2-Äquivalentanilinopyrazolon

(57) Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial enthält einen 2-Äquivalent-magentakuppler der folgenden Formel



bis 5;

c 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,
wobei in der Thiophenolgruppe mindestens 18 C-Atome
enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen weisen eine hohe Kupplungsaktivität auf und ermöglichen auch bei geringem Kuppler- und Silberauftrag ausreichend hohe Farbdichten. Sie zeichnen sich darüber durch eine gute Tropenlagerstabilität aus.

worin bedeuten

R¹ Halogen, Cyan, -NO₂, -CF₃, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkylsulfonyl,
Arylsulfonyl, Acylamino, Sulfonamido oder Silyl;

R² Halogen, Cyan, -NO₂, -CF₃, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Alkylthio,
Acyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkoxy sulfonyl, Aryloxy sulfonyl,
Acylamino, Sulfonamido oder Silyl;

R³ Halogen, Cyan, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl
oder Silyl;

R⁴, R⁵ Alkyl, Aryl, Acyl, Acylamino oder Silyl;

X -S-, -SO-, -SO₂-;

a, b (unabhängig voneinander) 0 oder eine ganze Zahl von 1

BEST AVAILABLE COPY

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingesetzten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08.96 602 040/599

16/24

DE 195 25 666 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue fotografische Farbkuppler, aus denen bei der fotografischen Entwicklung purpurne Bildfarbstoffe hergestellt werden können, sowie ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial das mindestens einen solchen Farbkuppler enthält. Bei den erfindungsgemäß verwendeten Farbkupplern handelt es sich um 2-Äquivalentanilinopyrazolonkuppler, die in der Kupplungsstellung eine bei Farbkupplung abspaltbare, in bestimmter Weise substituierte Phenylthiogruppe enthalten.

Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzu stellen, d. h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen — sogenannter Farbentwickler — entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farbentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere vom p-Phenyldiamintyp, verwendet.

An die Farbkuppler sowie an die daraus durch chromogene Entwicklung erhaltenen Farbstoffe wird in der Praxis eine Reihe von Anforderungen gestellt. So soll die Kupplungsgeschwindigkeit der Farbkuppler mit dem Oxidationsprodukt des Farbentwicklers möglichst groß sein. Die Farbkuppler, sowie die daraus erhaltenen Farbstoffe müssen hinreichend stabil sein gegenüber Licht, erhöhte Temperatur und Feuchtigkeit. Dies gilt sowohl für frisches Material, als auch für verarbeitetes Material. Beispielsweise darf der in den Bildweißen des verarbeiteten Materials noch vorhandene restliche Kuppler nicht vergilben. Außerdem sollen die Farbstoffe hinreichend beständig sein gegenüber gasförmigen reduzierenden oder oxidierenden Agentien. Sie müssen ferner diffusionsfest verankert sein und sollen sich bei der chromogenen Entwicklung als möglichst feines Korn ab scheiden. Die mechanischen Eigenschaften der Schichten dürfen durch die Farbkuppler nicht beeinträchtigt werden. Schließlich müssen die aus den Farbkupplern bei der chromogenen Entwicklung entstehenden Farbstoffe eine günstige Absorptionskurve aufweisen mit einem Maximum, das der Farbe des jeweils gewünschten Teilbildes entspricht, und möglichst geringen Nebenabsorptionen. So soll ein Magentafarbstoff im Idealfall grünes Licht absorbieren und blaues sowie rotes Licht weitgehend durchlassen. Außerdem sollen die Absorptionsmaxima der Farbstoffe sowohl bei Colorumkehr- wie auch bei Colornegativfilmen möglichst mit den Sensibilisierungsmaxima der zum Kopieren verwendeten Colorpapiermaterialien übereinstimmen.

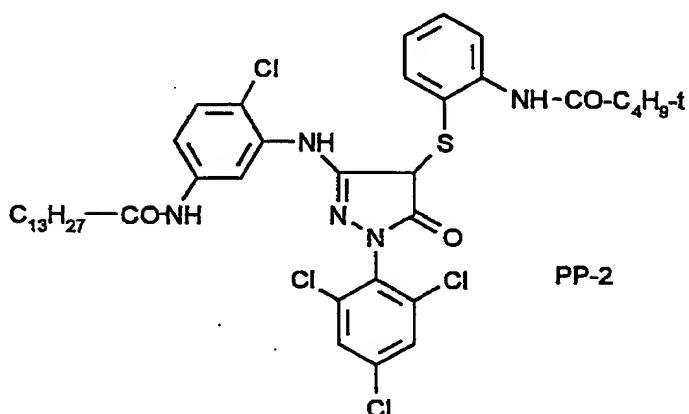
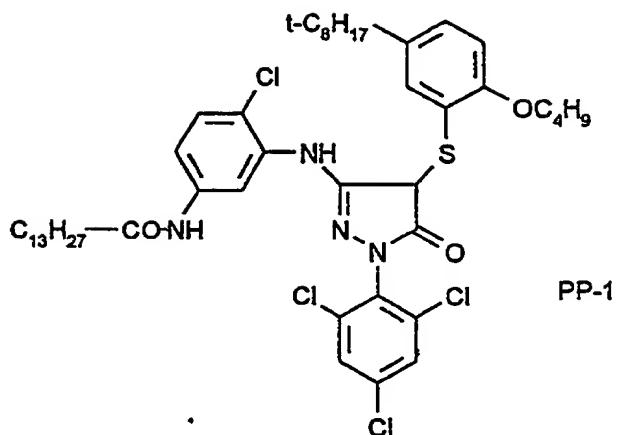
Zur Herstellung von Magentafarbstoffen in Colormaterialien werden üblicherweise Pyrazolon-Kuppler verwendet. Die aus diesen Kupplern erhaltenen Farbstoffe weisen jedoch oft eine ungünstige Absorption auf. Hier stört besonders die gelbe Nebenfarbdichte, die zur Erzeugung von reinen, brillanten Farben die Anwendung von Maskenkupplern oder anderer Techniken erforderlich macht. Darüber hinaus handelt es sich zumeist um 4-Äquivalentkuppler, die theoretisch 4 mol Silberhalogenid zur Bildung von 1 mol Kupplerfarbstoff benötigen.

Zur Lösung dieser Probleme sind 2-Äquivalentpyrazolotriazole sowohl vom [5,1-c]- als auch vom [1,5-b]-Typ vorgeschlagen worden, beispielsweise in DE-A-18 10 462, DE-A-35 16 996, EP-A-0 143 570 und EP-A-0 176 804. Die aus ihnen erhaltenen Farbstoffe weisen eine günstigere Absorption auf. Ihr hoher Preis ist jedoch nachteilig. Zudem besitzen sie nur ungenügende Verarbeitungsstabilität in Prozeßbädern mit schwankendem pH-Wert und veränderlicher Entwicklerkonzentration oder -temperatur, d. h. beispielsweise, mit abnehmendem pH-Wert in sich erschöpfenden Entwicklungsbädern kommt es zu einer intolerablen Abnahme der Magentafarbdichte und -gradation, die zu unerwünschten Farbtonverschiebungen führt.

Anilinopyrazolonfarbstoffe weisen gegenüber den Acylaminopyrazolonfarbstoffen verbesserte spektrale Eigenschaften wie geringere Halbwertsbreite und Nebendichte auf; problematisch ist jedoch ihre ebenfalls unbefriedigende Verarbeitungsstabilität bei schwankendem pH. Dieses Problem wird üblicherweise durch Verwendung von 2-Äquivalentanilinopyrazolonkupplern gelöst.

Die Verwendung von 3-Anilino-4-arylthio-substituierten 3-Anilinopyrazolonen als 2-Äquivalent-Magenta-kuppler ist weithin bekannt, so zum Beispiel aus DE-A-25 10 538, DE-36 28 318, DE-37 30 557, US-4 413 054, US-4 853 319, US-4 876 182, US-4 900 657, JP-90-27 343, JP-90-28 647, JP-90-28 648, WO-92/18 902 und WO-92/18 903.

4-Phenylthio-3-anilinopyrazolone mit einer o-Alkoxy- oder o-Acylaminogruppe in der Thiophenolgruppe sind bekannt und hier beispielhaft als PP-1 und PP-2 aufgeführt:

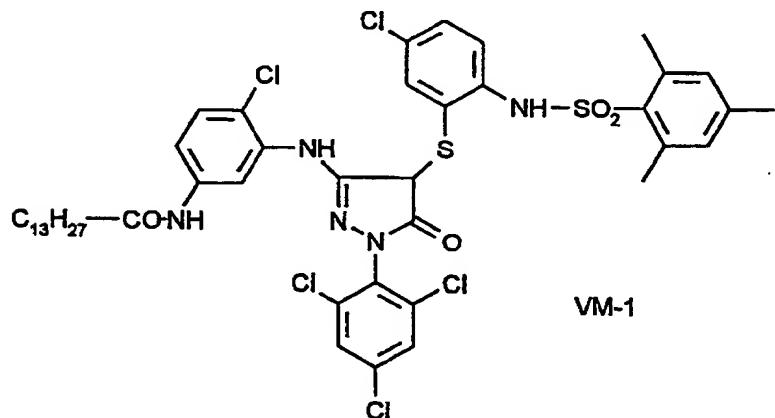


Ihre Nachteile, die sie zur Verwendung in fotografischen Materialien weniger geeignet machen, sind z. B. in WO-92/18 903 ausführlich dargelegt. Die dort beschriebenen 2-Äquivalentkuppler besitzen zwar gute Beständigkeit gegen Formalin und ein gutes dark-fading-Verhalten; die mit ihnen erzielbaren Maximaldichten reichen jedoch noch nicht aus.

35

In JP-A-02 027 343 sind Pyrazolonkuppler beschrieben, deren Thiophenolfluchtgruppe in o-Position sulfonamidosubstituiert ist. Kuppler dieser Struktur verfügen über hohe Kupplungsaktivität; nachteilig ist aber ihr Verhalten bei Tropenlagerung. Verbindung M-3 aus der genannten Patentpublikation dient in vorliegender Anmeldung als Vergleichskuppler VM-1.

40



Nachteilig bei dem erwähnten Magentakuppler VM-1 ist die unbefriedigende Lagerstabilität der mit ihm aufgebauten Colormaterialien. Unter tropischen Bedingungen, vor allem bei Einwirkung von hoher Luftfeuchtigkeit, kommt es bei Lagerung von bereits verarbeitetem Material zu einem beträchtlichen Anstieg der Magentafarbdichte im gesamten Bereich der Dichtekurve und damit zu einer unerwünschten Farbtonverschiebung. Ferner ergibt dieser Kuppler häufig einen zu hohen Schleier in den unbelichteten Bildpartien.

60

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 2-Äquivalent-Magentakuppler für Colormaterialien bereitzustellen, die durch hohe Kupplungsaktivität auch bei geringem Kuppler- und Silberauftrag eine ausreichende Farbdichte ermöglichen.

65

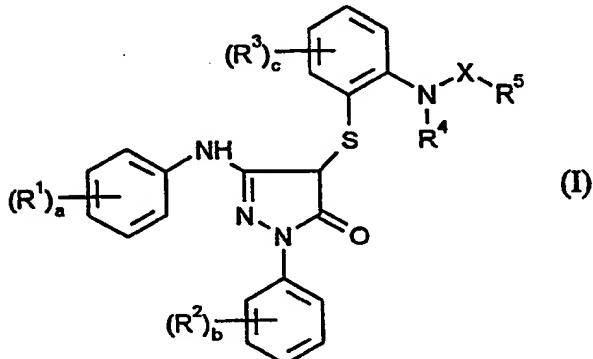
Eine weitere Aufgabe liegt darin, besonders tropenfestes Colormaterial herzustellen.

Eine dritte Aufgabe ist die Bereitstellung günstig herzustellender 2-Äquivalent-Magentakuppler.

Es wurde nun gefunden, daß durch die Verwendung spezieller Fluchtgruppen bei Anilinopyrazolonen verarbeitungsstabile 2-Äquivalent-Magentakuppler mit hoher Kupplungsaktivität zu erhalten sind. Die erfundungsge-mäßen Kuppler sind in wenigen Schritten aus preiswerten Ausgangsmaterialien einfach herzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Farbkuppler zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbkuppler der folgenden allgemeinen Formel I entspricht

10



15

20

25

worin bedeuten

R¹ Halogen, Cyan, —NO₂, —CF₃, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Acylamino, Sulfonamido oder Silyl;

R² Halogen, Cyan, —NO₂, —CF₃, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Alkylthio, Acyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkoxy sulfonyl, Aryloxsulfonyl, Acylamino, Sulfonamido oder Silyl;

R³ Halogen, Cyan, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl oder Silyl;

R⁴, R⁵ Alkyl, Aryl, Acyl, Acylamino oder Silyl;

X —S—, —SO—, —SO₂—;

a, b (unabhängig voneinander) 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5;

c 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,

wobei in der Thiophenolgruppe einschließlich ihrer Substituenten mindestens 18 C-Atome enthalten sind.

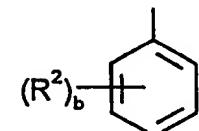
In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung steht R⁴ für Alkyl, Aryl oder Acyl und R⁵ für Alkyl, Aryl oder Acylamino.

Bei dem durch R¹, R² oder R³ dargestellten Halogen handelt es sich um Fluor, Chlor oder Brom. Eine durch R¹,

R², R³, R⁴ oder R⁵ dargestellte Alkylgruppe kann beispielsweise 1—18 C-Atome enthalten, geradkettig oder verzweigt sein und gegebenenfalls substituiert sein; eine durch R⁴ dargestellte Alkylgruppe enthält beispielsweise 1—8 C-Atome. Eine durch einen der Reste R¹, R², R³ und R⁴ dargestellte oder in einer durch R⁵ dargestellten Acylaminogruppe enthaltene Acylgruppe leitet sich beispielsweise ab von einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure oder von einem Kohlensäurehalbester.

Beispiele für eine Gruppe der Formel

50

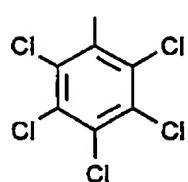
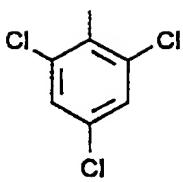


55

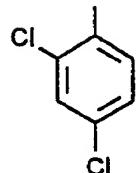
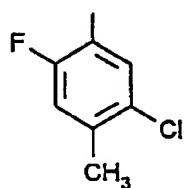
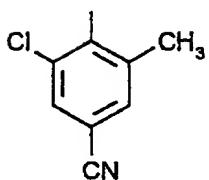
(1-Phenylgruppe) sind:

60

65



5

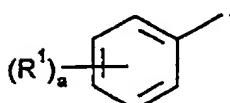


10

15

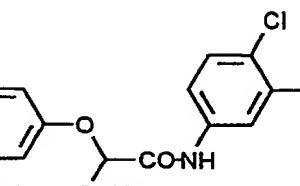
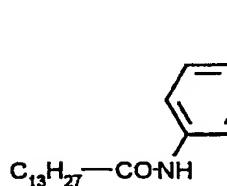
Beispiele für eine Gruppe der Formel

20

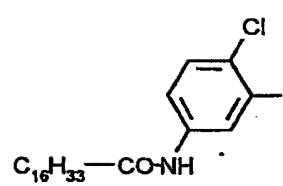


25

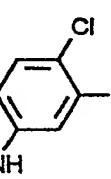
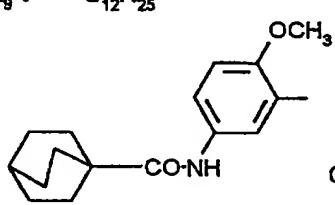
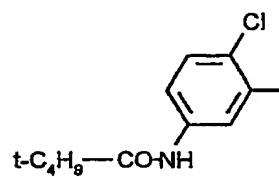
(Anilinteil) sind:



30

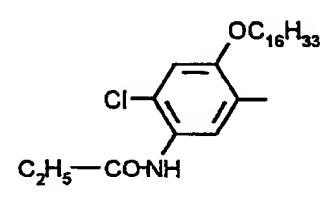
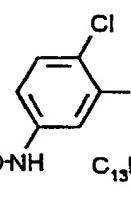
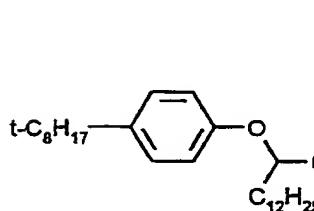


35



40

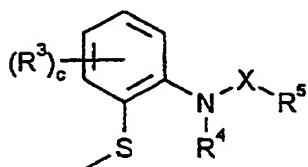
45



50

55

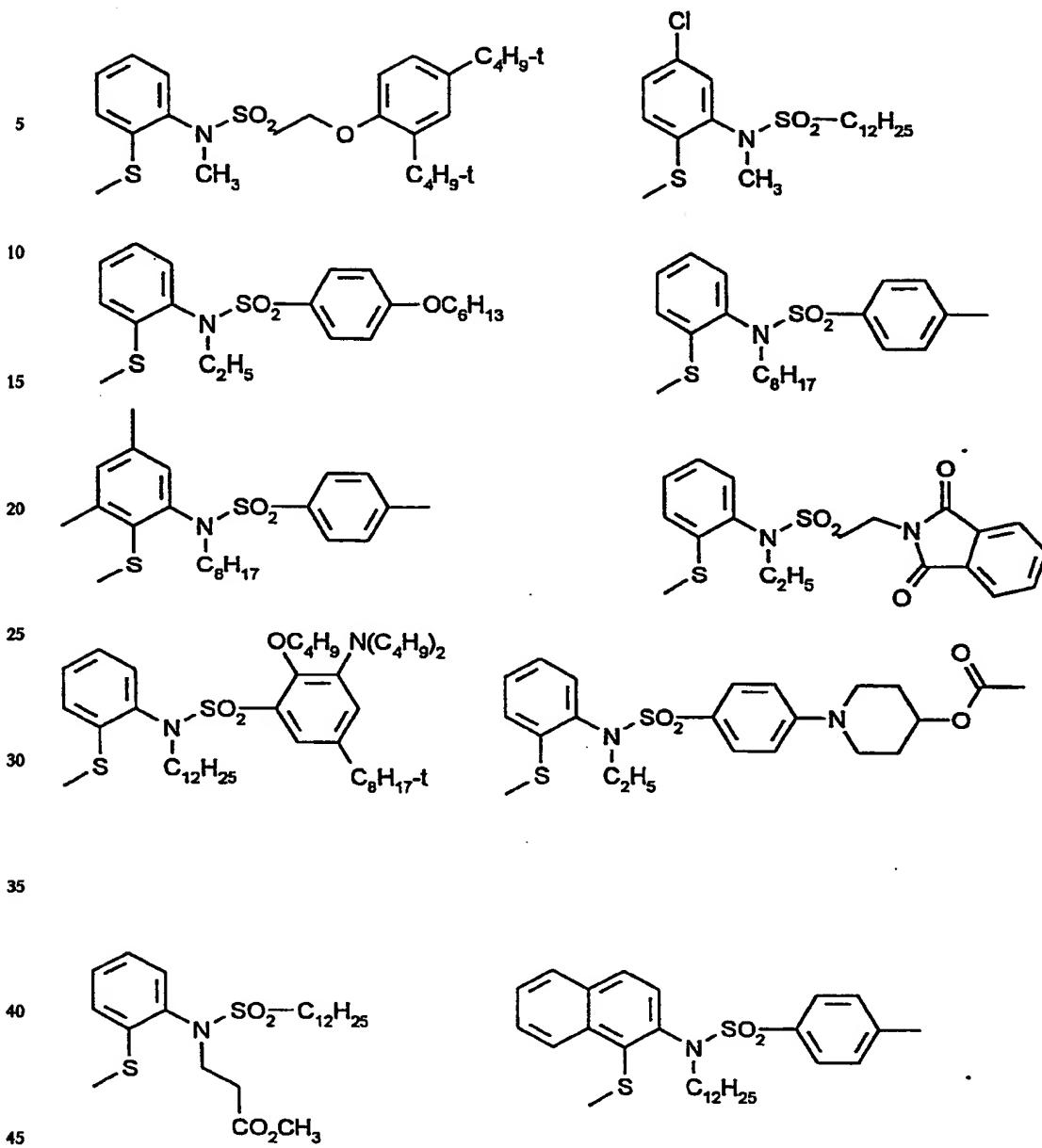
Beispiele für eine Gruppe



60

65

(Thiophenolfluchtgruppe) sind:



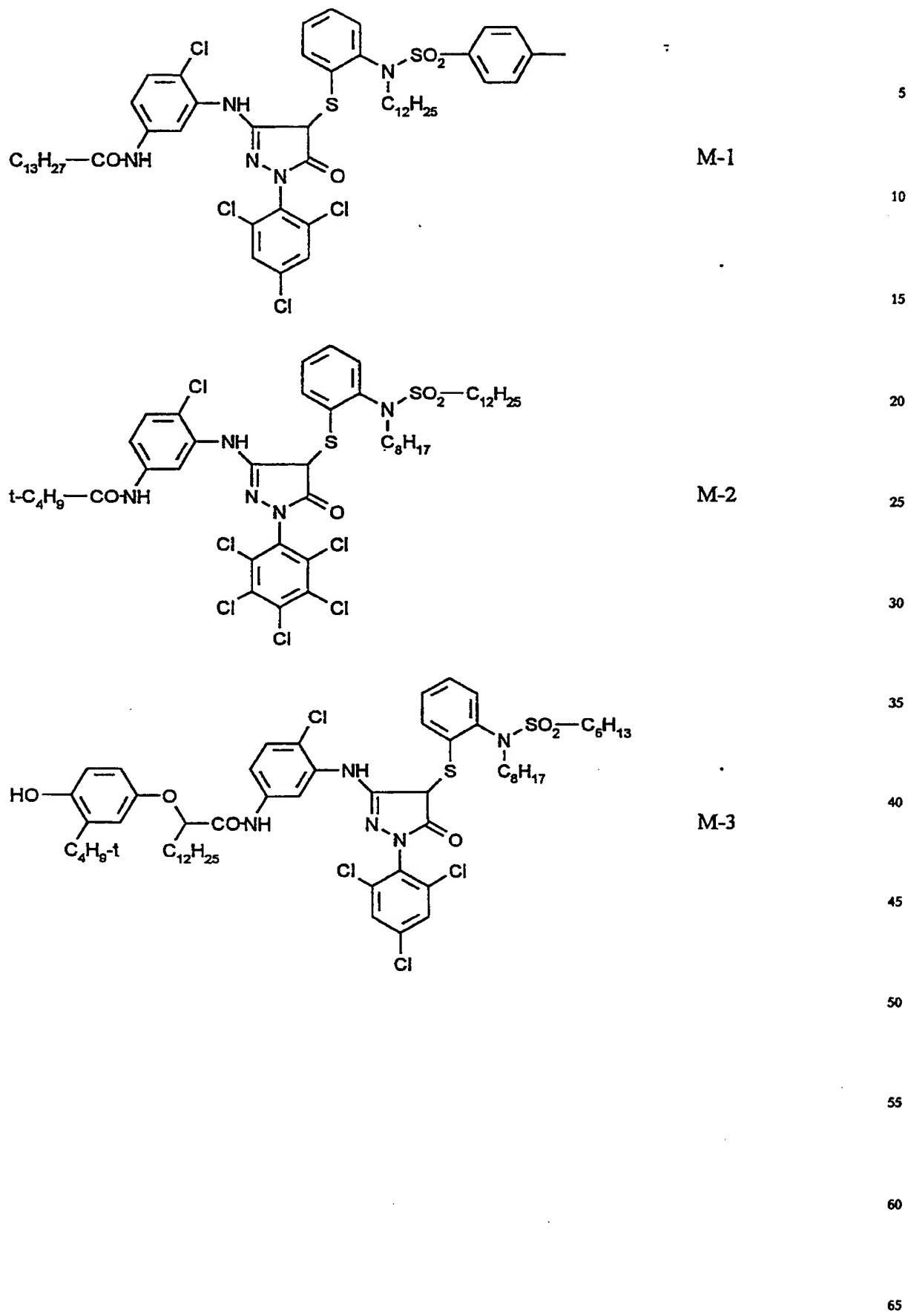
Beispiele für Kuppler der vorliegenden Erfindung sind im folgenden angegeben:

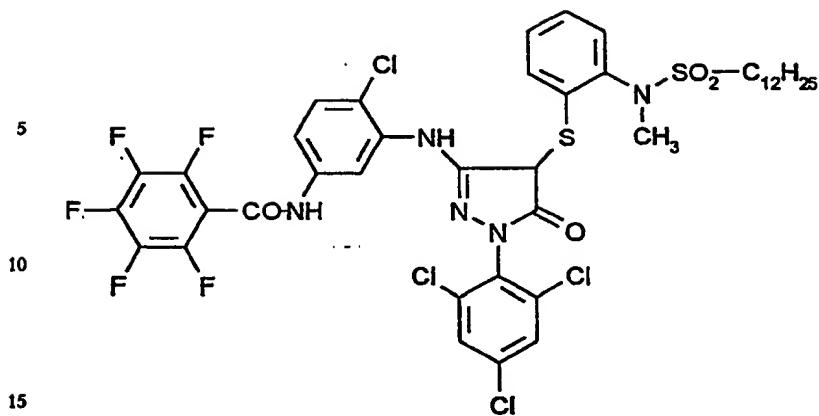
50

55

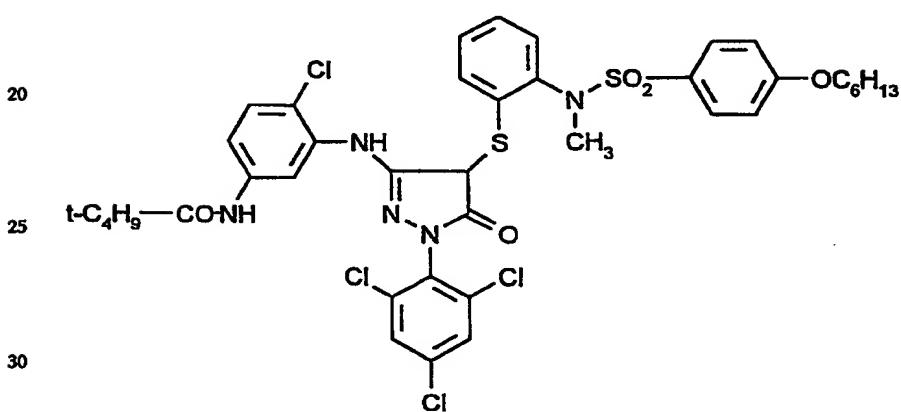
60

65

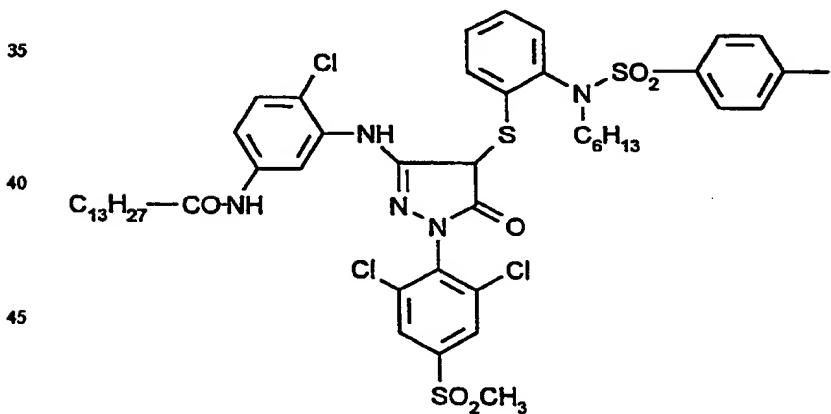




M-4



M-5



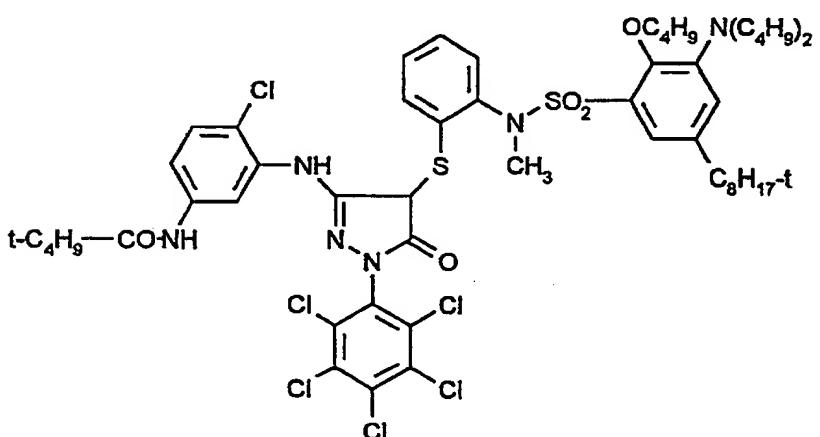
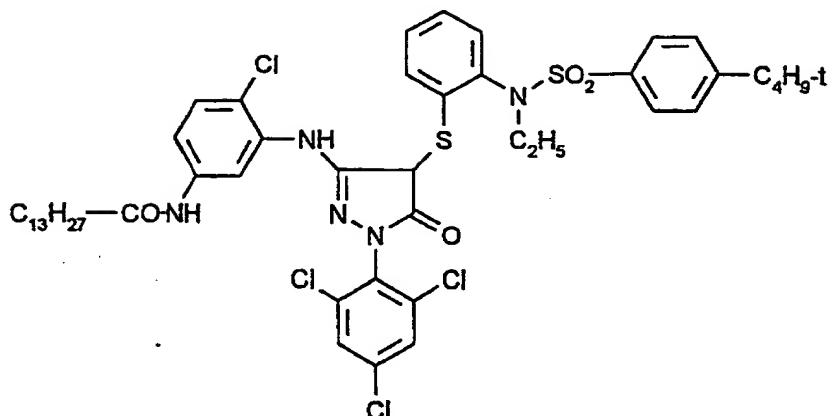
M-6

50

55

60

65

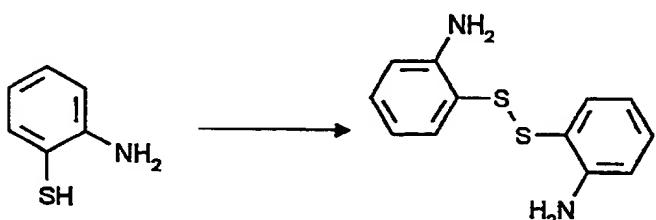


In einer bevorzugten Ausführungsform ist der verwendete 2-Äquivalentkuppler im 1-Phenylkern 2,4,6-Tri-chlor-, 2,3,4,5,6-Pentachlor- oder 2,6-Dichlor-4-sulfonyl-substituiert. Besonders bevorzugt sind Kuppler, deren Fluchtgruppe einen Arylsulfonamidsubstituenten trägt.

Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen

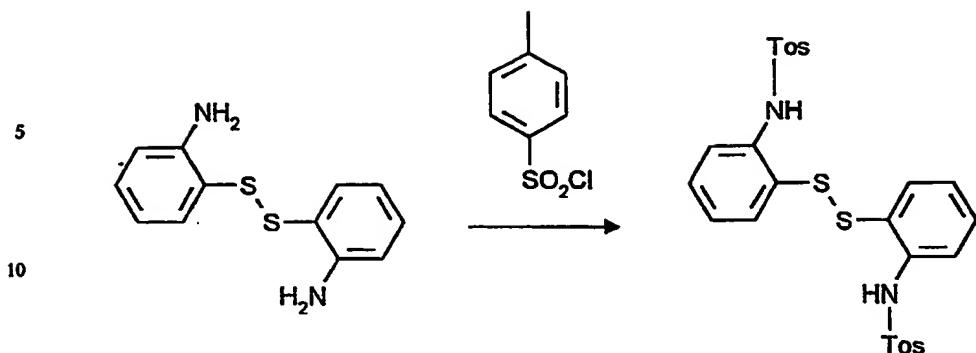
Die Synthese der erfindungsgemäßen Kuppler ist exemplarisch für Kuppler M-6 angegeben:

1. Synthese von Zwischenprodukt ZW-1:



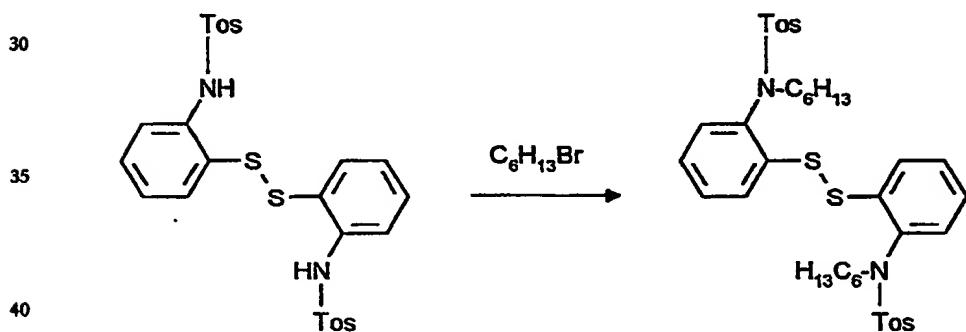
500 ml 2-Mercaptoethanol (Fluka, 95%ig) werden in
2000 ml Ethanol vorgelegt und bei 25 bis 30°C mit
236 ml H₂O₂ (35%ig) versetzt. Man röhrt noch 1 h nach. ZW-1 fällt aus, wird abgesaugt, mit Ethanol und
Wasser gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute: 537 g.

2. Synthese von Zwischenprodukt ZW-2:



202 g ZW-1 werden in
200 ml Pyridin vorgelegt und bei Raumtemperatur wird eine Lösung aus
20 310 g p-Toluolsulfonsäurechlorid in
205 ml Pyridin zugetropft. Die Innentemperatur steigt dabei bis auf ca. 60°C an. Man röhrt noch 1,5 h nach,
setzt
1400 ml Methanol zu, stellt einen pH von ca. 1 bis 2 ein, kühlt auf 0°C ab, saugt die ausgefallenen Kristalle ab
und wäscht diese mit Wasser/Methanol 1 : 1.
Ausbeute: 405 g.

3. Synthese von Zwischenprodukt ZW-3:

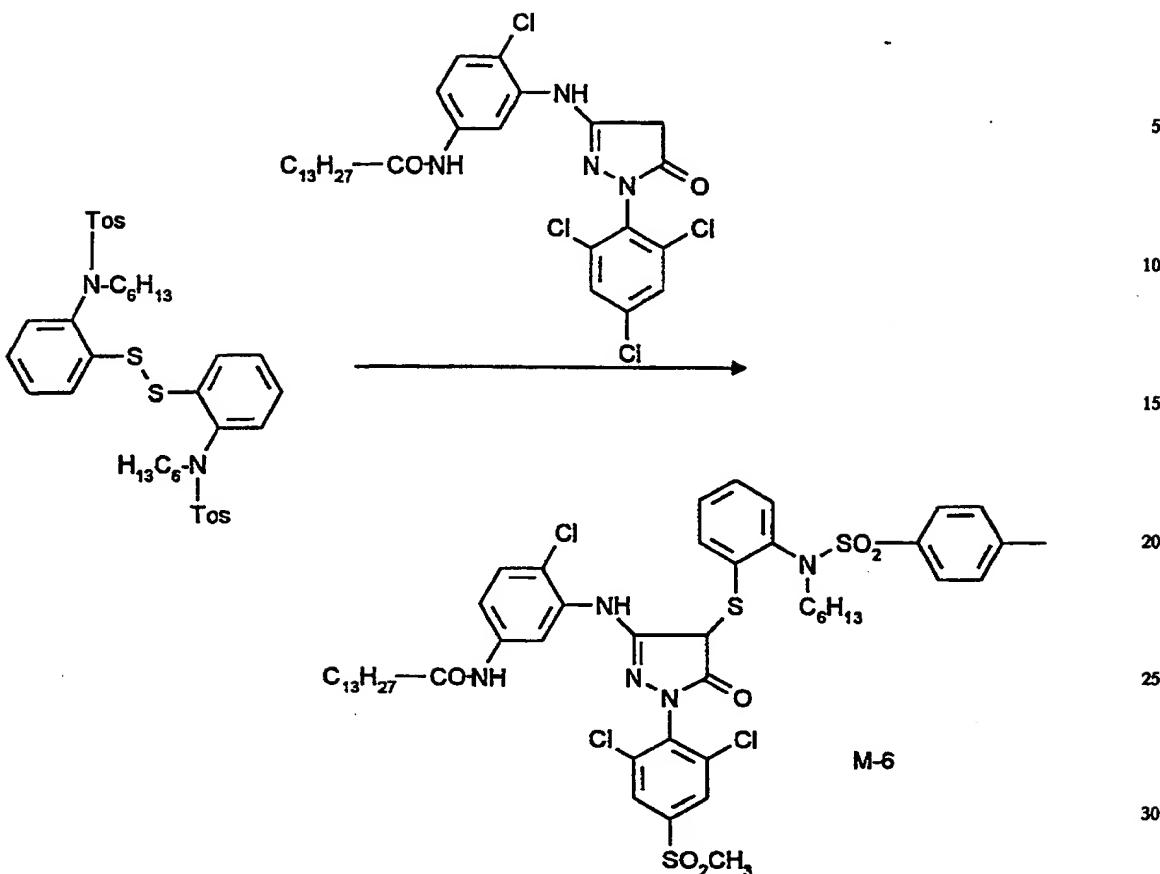


45 110 g ZW-2 werden in
700 ml Ethanol vorgelegt,
27 ml NaOH conc. wird zugegeben und bei 70 bis 75°C wird langsam
85 g 1-Bromhexan zugetropft. Nach 30 min setzt man weitere
60 g 1-Bromhexan sowie
50 3 ml NaOH conc. zu.
Man gießt auf Eis/Wasser, extrahiert mit Essigester, trennt die organische Phase, trocknet mit MgSO4,
filtriert und zieht das Lösungsmittel ab. Das verbleibende dunkle Öl wird säulenchromatographisch gerei-
nigt (Kieselgel 63 bis 200 µm, Eluens Essigester/Cyclohexan 1 : 4).
Ausbeute: 106 g (74% d.Th.).

55 4. Synthese von Kuppler M-6:

60

65



106 g ZW-3 werden in 35
1400 ml Essigester gelöst und bei Raumtemperatur mit

13 ml SO₂Cl₂ versetzt. Man röhrt 1 h nach, gibt

134 g Tetradekansäure[3-(3-(1-(2,4,6-trichlorophenyl)pyrazolonyl)amino-4-chloranilid hinzu und versetzt mit

70 g Tetramethylguanidin. Nach 3 h wird in Wasser/HCl ausgeröhrt, die organische Phase abgetrennt und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkles Öl, das säulenchromatographisch gereinigt wird (Kieselgel 63 bis 200 µm, Essigester/Cyclohexan 4 : 6).

Nach Umkristallisation aus Acetonitril/Essigester und Ethanol verbleiben 135 g des Kupplers M-6, entsprechend einer Ausbeute von 62%.

Schmelzpunkt: 125 bis 128°C.

45

Die erfindungsgemäßen 2-Äquivalentanilinopyrazolonkuppler weisen Fluchtgruppen mit mindestens 18 C-Atomen in der Thiophenolgruppe auf. Es wurde gefunden, daß mit diesen Kupplern höhere Farbausbeuten erhalten werden als bei Verwendung entsprechender niedriger verfetteter Kuppler. Dies widerspricht der üblichen Erfahrung, daß mit steigendem Molgewicht die Kupplungsaktivität abnimmt. Von ähnlichen Kupplern, deren Sulfonamidgruppe ein Wasserstoffatom trägt, unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kuppler mit einer N,N-disubstituierten Sulfonamidgruppe durch eine deutlich bessere Tropenlagerstabilität.

50

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein farbfotografisches Material, das wenigstens eine bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsion enthält, mit einer Farbentwicklerverbindung vom p-Phenyldiamintyp entwickelt. Die erfindungsgemäßen Farbkuppler können dabei in räumlicher und spektraler Zuordnung zu einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht in dem Material enthalten sein.

55

Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der betreffenden Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildmäßige Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

60

Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit der betreffenden lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und die Farbe des aus dem räumlich zugeordneten Farbkuppler erzeugten Teilfarbenbildes in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen, wobei normalerweise jeder der Spektralempfindlichkeiten (Rot, Grün, Blau) eine andere Farbe des betreffenden Teilfarbenbildes (z. B. Cyan, Magenta, Gelb) zugeordnet ist. Entsprechend der aus den erfindungsgemäßen Farbkupplern gebildeten Farbe (Gelb) werden diese Kuppler vorzugsweise einer Silberhalogenidemulsionsschicht für blaues Licht zugeordnet.

65

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise einen Entwicklungs inhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler, ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können, beispielsweise sogenannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in US-A-4 636 546, 4 345 5 024, 4 684 604 und in DE-A-31 45 640, 25 15 213, 24 47 079 und in EP-A-198 438 beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler, außer daß sie keine Kupplungsprodukte bilden.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-12 97 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 10 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der erfundungsgemäßen Farbkuppler in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion 15 hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A-26 09 741 und DE-A-26 09 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Öl Bildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, und EP-A-0 043 037 beschrieben.

Anstelle der hochsiedenden Lösungsmittel können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Öl Bildner Verwendung finden.

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, 25 EP-A-0 130 115, US-A-4291 113.

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z. B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizenpolymeren erfolgen.

Geeignete Öl Bildner sind z. B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für geeignete Öl Bildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyl diphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecyiphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-t-amylalkohol, Diocetylacetat, Glycerintributyrat, Isostearyl-lactat, Glycerintributyrat, Triocylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-t-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropylnaphthalin.

Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Arbeitsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit den erfundungsgemäßen Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenyldiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

Sofern es sich bei den erfundungsgemäßen Farbkupplern um alkalilösliche Verbindungen handelt, können sie auch (anstatt dem fotografischen Material) dem Farbentwickler zugesetzt werden.

Nach der Farbentwicklung kann ein saures Stopbad oder eine Wässerung folgen.

Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farbentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z. B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z. B. von Ethylen diamintetraessigsäure, Propylen diamintetraessigsäure, Diethylen triamin-pentaessigsäure, Nitro triessigsäure, Imidoessigsäure, N-Hydroxyethyl ethylen diamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäure und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z. B. Wasserstoffperoxid.

Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung ausgeführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

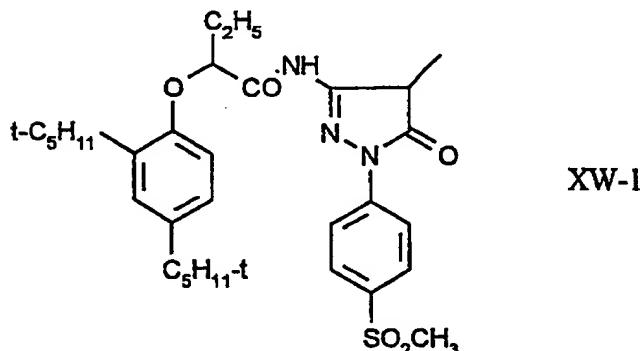
Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines Schlußbades.

Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit dem Farbkuppler befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbe-

lichtung und dann Entwicklung mit einem Farbentwickler, Bleichen und Fixieren an.

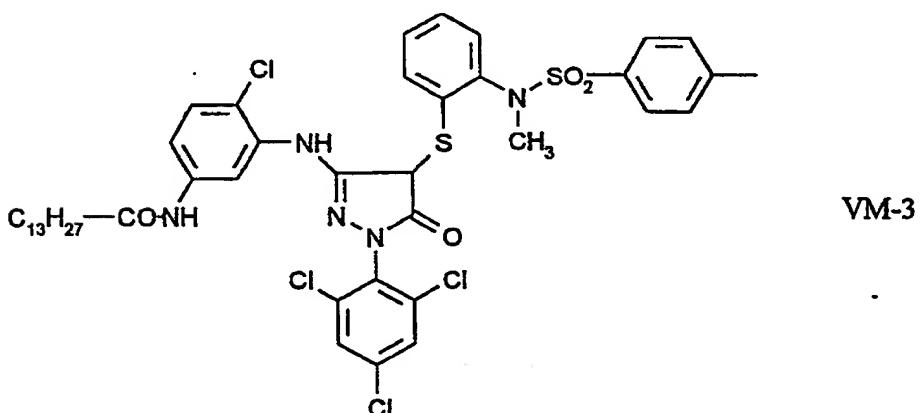
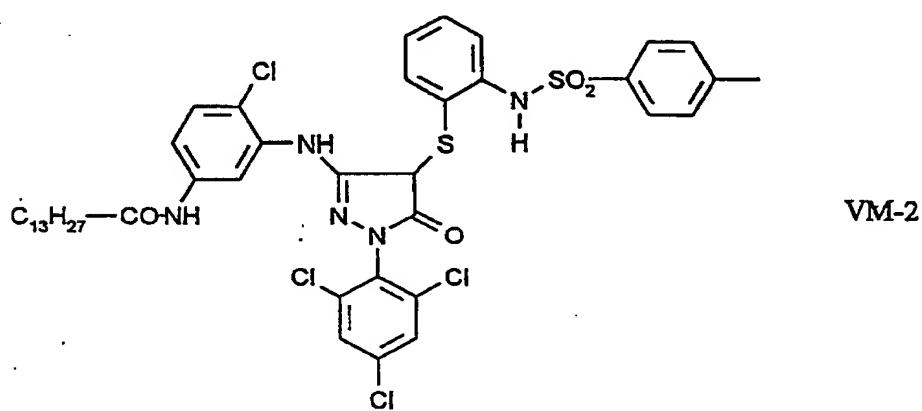
Beispiel 1

0,06 Mol Magentakuppler (wie in Tabelle 1 angegeben) wurden mit 0,05 mol XW-1 und 35 g Trikresylphosphat (TKP) in 400 ml 10%iger Gelatinelösung dispergiert und mit 1 kg einer rotsensibilisierten Silberbromidemulsion (4 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 132 g AgNO₃ und 45 g Gelatine vermischt.



Das Gemisch wurde anschließend auf eine Cellulosetriacetatfolie vergossen mit einem Silberauftrag von 3,2 g (AgNO₃/m²). Nach Härtung mit einem Carbamoylpyridiniumsalz (CAS, Reg. No. 65411-60-1) über eine zusätzliche Schutzschicht, wurde das so hergestellte Material hinter einem graduierten Stufenkeil belichtet und wie in The British Journal of Photography, 1974, S. 597, beschrieben verarbeitet.

Außer VM-1 wurden zwei weitere Vergleichskuppler VM-2 und VM-3 geprüft:



Nach Bestimmung der Frischsensitometrie wurde das verarbeitete Material bei 60°C, 95% r. F. 5 Tage gelagert und anschließend die Magentadichte im Schleier sowie in D_{max} erneut bestimmt. Der Unterschied ist als ΔD_{min} bzw. ΔD_{max} in Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

| Kuppler | D _{min} | D _{max} | ΔD _{min} | ΔD _{max} | |
|---------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| M-1 | 20 | 232 | 18 | 19 | Erfindung |
| M-6 | 20 | 237 | 21 | 23 | Erfindung |
| VM-1 | 27 | 199 | 28 | 25 | Vergleich |
| VM-2 | 20 | 244 | 31 | 54 | Vergleich |
| VM-3 | 18 | 219 | 24 | 23 | Vergleich |

Man erkennt, daß die erfundungsgemäßen Kuppler deutliche Vorteile bei Tropenlagerung nach Verarbeitung bieten. Der Anstieg der Magentadichte ist im Gegensatz zu VM-2 akzeptabel. VM-1 zeigt erhöhten Schleier, relativ geringe D_{max} und eine deutlich erhöhte Magentadichte.

Ferner ist an Hand des relativ tropenlagerstablen Vergleichskupplers VM-3 zu bemerken, daß bei Verwendung einer Fluchtgruppe mit weniger als 18 C-Atomen geringere Maximaldichten erreicht werden, möglicherweise durch inhibierende Wirkung der Thiophenolfluchtgruppe.

Beispiel 2

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidaufrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO₃ mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

Schichtaufbau

Schicht 1 (Antihaloschicht):
schwarzes kolloidales Silbersol mit

0,2 g Ag
1,2 g Gelatine
0,10 g UV-Absorber XUV-1
0,20 g UV-Absorber XUV-2

0,10 g XW-1
0,02 g Trikresylphosphat (TKP)
0,03 g Dibutylphthalat (DBP)

Schicht 2 (Mikrat-Zwischenschicht):
Mikrat-Silberbromidiiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm) aus 0,25 g AgNO₃, mit

1,0 g Gelatine
0,05 g Rotmaske XCR-1
0,10 g TKP

Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht, gering empfindlich):
rotsensibilisierte Silberbromidiiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 2,2 g AgNO₃, mit

1,6 g Gelatine
0,05 g Rotmaske XCR-1
0,03 g DIR-Kuppler XDIR-1
0,15 g XW-1
0,6 g TKP
1 mmol Cyankuppler XC-1

Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht, hochempfindlich):

DE 195 25 666 A1

rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (8,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 2,8 g AgNO₃, mit

1,8 g Gelatine
0,25 mmol Cyankuppler XC-1
0,15 g TKP

5

Schicht 5 (Zwischenschicht):

0,7 g Gelatine
0,2 g Diisoctylhydrochinon
0,15 g DBP
0,05 g XW-1

10

Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht, gering empfindlich):
grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,4 µm) aus 1,8 g AgNO₃, mit

15

1,6 g Gelatine
0,6 g Magentakuppler (siehe Tabelle 2)
0,20 g Bildstabilisator XST-1
0,05 g Gelbmaske XMY-1
0,03 g DIR-Kuppler XDIR-2
0,08 g DIR-Kuppler XDIR-3
0,20 g XW-1
0,21 g TKP
0,02 g DBP

20

25

Schicht 7 (2. grünempfindliche Schicht, hochempfindlich):
grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (7 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,7 µm) aus 2,2 g AgNO₃, mit

30

1,4 g Gelatine
0,15 g Magentakuppler (siehe Tabelle 2)
0,05 g Bildstabilisator XST-1
0,03 g Gelbmaske XMY-1
0,48 g TKP

35

Schicht 8 (Zwischenschicht):

0,5 g Gelatine
0,1 g 2,5-Diisoctylhydrochinon
0,16 g DBP
0,10 g XW-1

40

45

Schicht 9 (Gelbfilterschicht):

0,2 g Ag
0,9 g Gelatine
0,2 g 2,5-Diisoctylhydrochinon
0,16 g DBP

50

Schicht 10 (1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich):
blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4,9 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 0,6 g AgNO₃, mit

55

0,85 g Gelatine
0,7 g Gelbkuppler XY-1
0,5 g DIR-Kuppler XDIR-3
1,2 g TKP

60

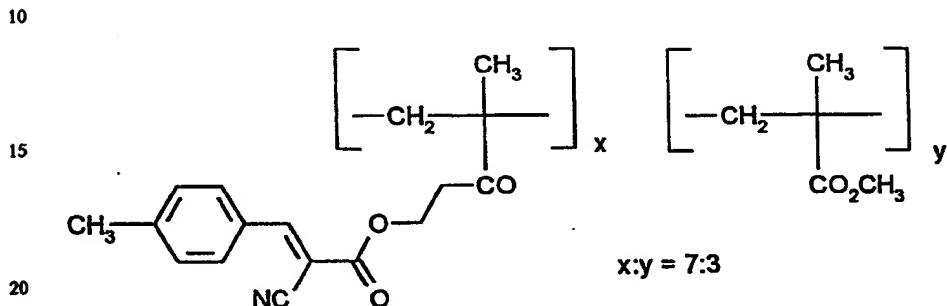
Schicht 11 (2. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich):
blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (9,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,9 µm) aus 1,0 g AgNO₃, mit

65

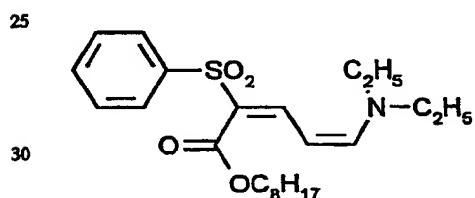
0,85 g Gelatine
0,3 g Gelbkuppler XY-1
0,3 g TKP

Schicht 12 (Schutz- und Härtungsschicht):
Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm) aus 0,5 g AgNO₃, mit
5 1,2 g Gelatine
0,4 g Härtungsmittel XH-1
1,0 g Formaldehydfänger XF-1

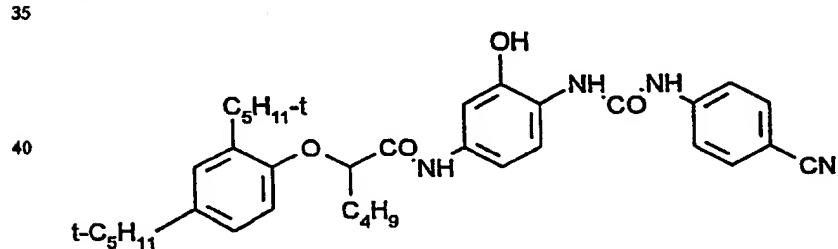
In Beispiel 2 werden folgende Verbindungen verwendet, soweit nicht bereits genannt:
UV-Absorber XUV-1:



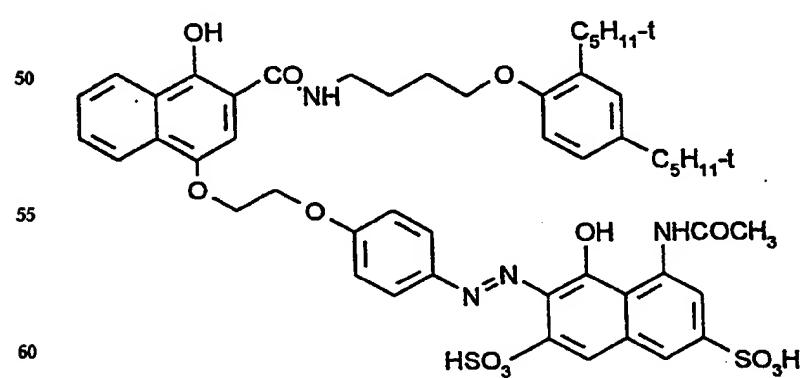
UV-Absorber XUV-2:



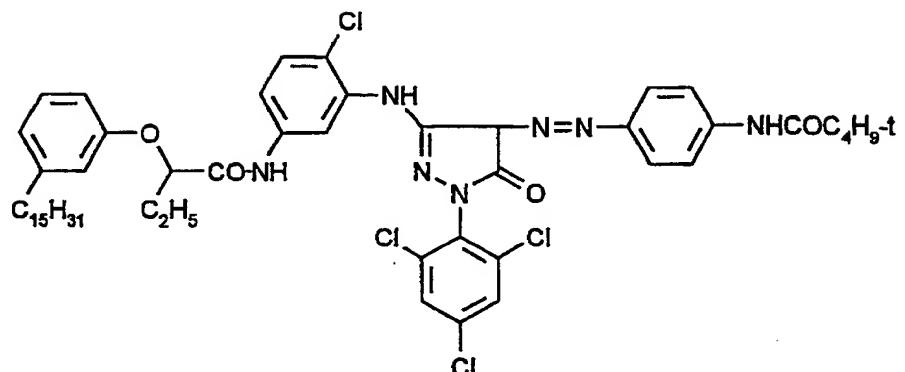
Cyankuppler XC-1:



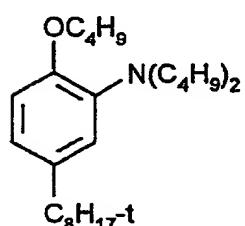
45



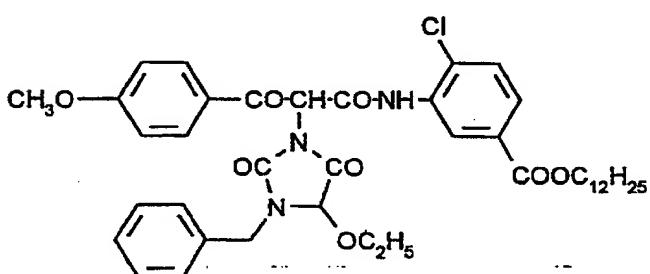
Gelbmaske XMY-1:



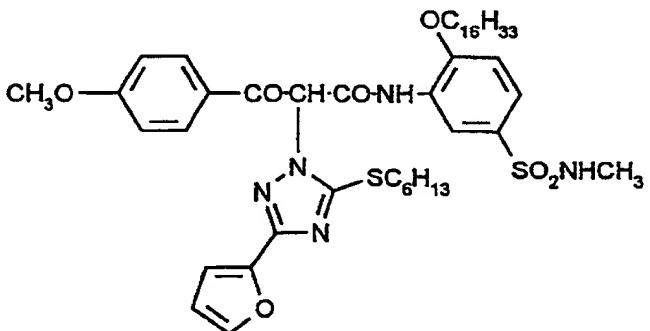
Bildstabilisator XST-1:



Gelbkuppler XY-1:



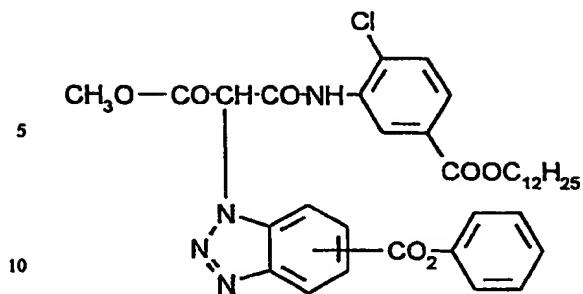
DIR-Kuppler XDIR-1:



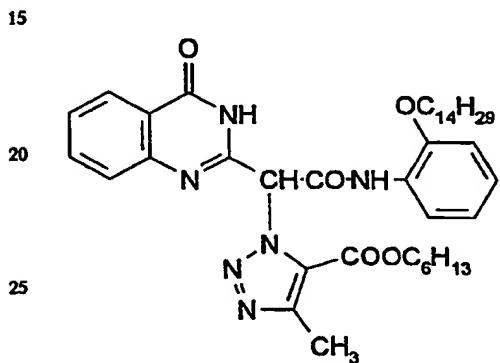
DIR-Kuppler XDIR-2:

60

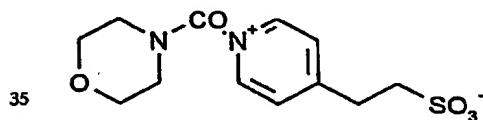
65



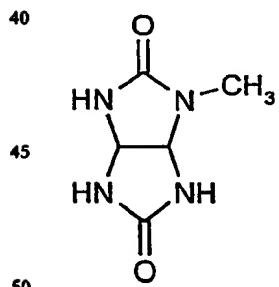
DIR-Kuppler XDIR-3:



Härtungsmittel XH-1:



Formaldehydfänger XF-1:



Von dem Aufzeichnungsmaterial des beschriebenen Aufbaus wurden verschiedene Versionen hergestellt, die sich ausschließlich durch den in den Schichten 6 und 7 verwendeten Magentakuppler unterscheiden, wie in Tabelle 2 angegeben.

55

60

65

Tabelle 2

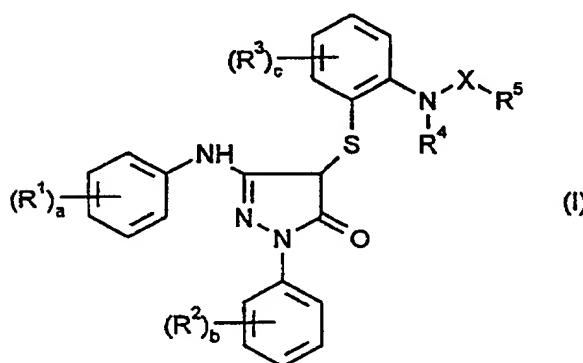
| Kuppler | D _{min} | D _{max} | ΔD _{min} | ΔD _{max} | |
|---------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| M-1 | 65 | 231 | 24 | 27 | Erfindung |
| M-6 | 62 | 234 | 26 | 27 | Erfindung |
| VM-1 | 79 | 201 | 48 | 56 | Vergleich |
| VM-2 | 59 | 267 | 76 | 95 | Vergleich |
| VM-3 | 68 | 222 | 34 | 33 | Vergleich |

Wie die Tabelle 2 zeigt, ist der Anstieg der Magentafarbdichte bei den Aufbauten mit den erfundungsgemäßen Magentakupplern M-1 und M-6 signifikant geringer als bei den Aufbauten mit den Vergleichskupplern VM-1 und VM-2. Vergleichskuppler VM-3 stellt an sich ebenfalls eine Verbesserung dar, deren Ausmaß ist jedoch noch nicht ausreichend. Ferner werden keine befriedigenden Maximaldichten erzielt.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Farbkuppler zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbkuppler der folgenden allgemeinen Formel I entspricht

30



35

40

45

worin bedeuten

R¹ Halogen, Cyan, -NO₂, -CF₃, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Acylamino, Sulfonamido oder Silyl;

R² Halogen, Cyan, -NO₂, -CF₃, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Alkylthio, Acyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkoxysulfonyl, Aryloxysulfonyl, Acylamino, Sulfonamido oder Silyl;

R³ Halogen, Cyan, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl oder Silyl;

R⁴, R⁵ Alkyl, Aryl, Acyl, Acylamino oder Silyl;

X -S-, -SO-, -SO₂-;

a, b (unabhängig voneinander) 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5;

55

c 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,

wobei in der Thiophenolgruppe mindestens 18 C-Atome enthalten sind.

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.